

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-311886
(43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.CI.

B32B 25/14
// B60R 13/02

(21)Application number : 2002-125776
(22)Date of filing : 26.04.2002

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC
(72)Inventor : IMAI TADASHI
UCHIYAMA AKIRA

(54) OLEFINIC THERMOPLASTIC ELASTOMER MOLDED BODY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an olefinic thermoplastic elastomer molded body not generating bleeding of process oil on the surface of a molded product even if a change with the elapse of time is generated in a high temperature state after the mutual bonding molding of olefinic thermoplastic elastomers different in the concentration and/or viscosity of a softener by lamination or injection molding.

SOLUTION: The molded body is obtained by bonding an olefinic thermoplastic elastomer (A) containing a crystalline polyolefin and a rubber, and an olefinic thermoplastic elastomer (B) containing a crystalline polyolefin and a rubber. At least one of the olefinic thermoplastic elastomers (A) and (B) contains the softener, and a part of or the whole of the crystalline polyolefin in the olefinic thermoplastic elastomer (A) is a high stereoregular propylene polymer (C) of which the stereoregular mesopentad ratio [mmmm] measured at 160° C or higher by 13C-NMR is not less than 96.0%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastic elastomer olefin containing crystalline polyolefine and rubber (A), It is the Plastic solid with which the thermoplastic elastomer olefin (B) containing rubber was joined to crystalline polyolefine. At least one side of thermoplastic elastomer olefin (A) and (B) contains a softener. Some or all of crystalline polyolefine in thermoplastic elastomer olefin (A) The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid characterized by the melting point of 160 degrees C or more and the stereoregularity meso pentad molar fraction [mmmm] measured by 13 C-NMR being 96.0% or more of high stereoregularity propylene polymers (C).

[Claim 2] Thermoplastic elastomer olefin (A) and (B) are a thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 1 characterized by softener concentration differing from softener viscosity.

[Claim 3] Thermoplastic elastomer olefin (A) and thermoplastic elastomer olefin (B) are a thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 1 or 2 characterized by being what stickiness by the bleeding of a softener does not produce when the heat test of 80 degree-Cx 12 hours is performed using the test piece obtained by carrying out the laminating of both.

[Claim 4] Thermoplastic elastomer olefin (A) is a thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 1 to 3 with which the content of a high stereoregularity propylene polymer (C) is characterized by being 10% of the weight or more to crystalline polyolefine, rubber, and a total of 100% of the weight of a softener.

[Claim 5] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 1 to 4 characterized by performing junction by carrying out the laminating of a thermoplastic-elastomer-olefin (A) layer and the thermoplastic-elastomer-olefin (B) layer within an extruder.

[Claim 6] The Plastic solid according to claim 1 to 4 characterized by performing junction by fabricating beforehand either thermoplastic elastomer olefin (A) or (B), and carrying out thermal melting arrival of the thermoplastic elastomer olefin of another side by injection molding or extrusion molding to this Plastic solid.

[Claim 7] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 1 to 6 characterized by said Plastic solid being an object for the sheathing materials in an automobile.

[Claim 8] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 7 with which the sheathing material in said automobile is characterized by being weather-strip material.

[Claim 9] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid according to claim 8 which is the weather-strip material to which it comes to join the olefin thermoplastic elastomer (B) of another side, or (A) as a junction corner member to the linear part which fabricated beforehand olefin thermoplastic elastomer (A) or (B), and was obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer olefin which does not produce the feeling of smeariness or the feeling of TEKATEKA by bleeding of oil on a mold-goods front face, after performing the heat test of the mold goods which consist of olefin thermoplastic elastomer from which softener concentration and/or softener viscosity differs in detail about the Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer olefin.

[0002]

[Background of the Invention] Various ingredients are used for the components or part which needs the rubber elasticity used for autoparts, an industrial machine part, the electrical and electric equipment and electronic parts, a building material, etc. from the former. In consideration of the environmental problem in recent years, the thermoplastic elastomer olefin which can perform recycle nature and the same workability as lightweightizing or general-purpose resin came to be used broadly. The fundamental presentation of such thermoplastic elastomer olefin consists of bridge formation components, such as ethylene-propylene-diene copolymerization rubber, and components non-constructing a bridge, such as polypropylene and isobutylene isoprene rubber.

[0003] In recent years, carrying out the laminating of the thermoplastic elastomer is performed by the demand of high-performanceizing of thermoplastic-elastomer-olefin quality. By using as a base material the thermoplastic elastomer which is excellent in such a case, for example, the rubber elasticity which contains a softener so much, there are few softeners and a highly efficient product is obtained by carrying out the laminating of the thermoplastic elastomer which is comparatively excellent in a high degree of hardness at a sex with a blemish-proof to a surface layer. Moreover, carrying out thermal melting arrival of the thermoplastic elastomer with injection molding etc. to an extrusion-molding article is also performed. However, when the concentration of the softener between a laminating or the constituent to paste up differs in this way, shift of a softener occurs and the problem to which a softener carries out bleeding and is sticky in the front-face side where the concentration of a softener is low at the time of a heat test occurs. Therefore, in a laminating or adhesion, there was a problem with it difficult [for there to be the need of doubling the concentration of both the laminating or the ingredient to paste up, therefore to attain a target degree of hardness and a fluidity]. Moreover, when the viscosity of both softeners differed from the problem on a fluidity or quality, even if it doubled both concentration, the problem which bleeding generates was shown in the mold-goods front face. If it is going to double the viscosity of a softener in still such a case, the surface state of mold goods will get worse, and the problem of the fogging property that a windowpane is clouded in autoparts making it get worse etc. will arise. Therefore, it was difficult to double the concentration and viscosity of a softener and to prevent the bleeding in a heat test.

[0004]

[Objects of the Invention] This invention tends to solve the above troubles and aims at offering the thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid which does not produce the bleeding of a softener even if it passes through aging in the state of an elevated temperature after shaping.

[0005]

[Summary of the Invention] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid of this invention The thermoplastic elastomer olefin containing crystalline polyolefine and rubber (A). It is the Plastic solid with which the thermoplastic elastomer olefin (B) containing rubber was joined to crystalline polyolefine. At least one side of thermoplastic elastomer olefin (A) and (B) contains a softener. Some or all of crystalline polyolefine in thermoplastic elastomer olefin (A) It is characterized by the melting point of 160 degrees C or more and the stereoregularity meso pentad molar fraction [mmmm] measured by 13 C-NMR being 96.0% or more of high stereoregularity propylene polymers (C). When the heat test of 80 degree-Cx 12 hours is performed using the test piece obtained by carrying out the laminating of (A) and (B) both even when both softener concentration and/or softener viscosity differed from each other, as for thermoplastic elastomer olefin (A) and (B), it is desirable that stickiness by the bleeding of a softener does not arise.

[0006]

[Detailed Description of the Invention] The Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer olefin concerning this invention hereafter is explained concretely. Thermoplastic elastomer has the physical property of rubber and resemblance, for example, flexibility and impact resilience, and can process them into usual rubber and a usual contrast target as thermoplastics, and such explanation is made for example, in the macromolecule great dictionary

(Maruzen Co., Ltd., 1994 annual publications).

[0007] The thermoplastic elastomer olefin (A) in the Plastic solid of this invention and (B) contain crystalline polyolefine and rubber. The crystalline polyolefine used for this invention is the carbon atomic numbers 2-20alpha. - It is the homopolymer or copolymer of an olefin. Concretely as an alpha olefin of the carbon atomic numbers 2-20 Ethylene, a propylene, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetra-decene, 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-nonadecen, 1-ray KOSEN, 9-methyl decene - 1 11 - Methyl dodecen - 1 12 - Ethyl tetra-decene -1 etc. is mentioned. Especially, a propylene, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, and 1-octene are desirable. A propylene is especially desirable. These alpha - An olefin is independent, or is combined two or more sorts and used.

[0008] The rubber used by this invention means the polymer (**) with which the degree of crystallinity called for by DSC does not exceed 10%. As rubber used by this invention, they are ethylene andalpha, for example. - An olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1), ethylene, andalpha - Olefine copolymer rubber (D-2) is mentioned.

[0009] The ethylene andalpha used by this invention - An olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) are ethylene and the carbon atomic numbers 3-20alpha. - It is olefin system rubber which consists of an olefin and disconjugate polyene.

[0010] Carbon atomic numbers 3-20alpha - As an olefin Specifically A propylene, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetra-decene, 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-nonadecen, 1-ray KOSEN, 9-methyl decene - 1 11 - Methyl dodecen - 1 12 - Ethyl tetra-decene -1 etc. is mentioned. Especially, a propylene, 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, and 1-octene are desirable. A propylene is especially desirable.

[0011] These alpha - An olefin is independent, or is combined two or more sorts and used. As disconjugate polyene, moreover, specifically 1, 4-hexadiene, 3-methyl - 1 Four - Hexadiene, 4-methyl - 1 Four - Hexadiene, 5-methyl - 1 Four - Hexadiene, 4, 5-dimethyl - 1 Four - Hexadiene, 7-methyl - 1 Six - OKUTA diene, 8-methyl -4 - Ethylidene - 1 Seven - Nonadiene, 4-ethylidene - 1 Seven - Chain-like nonconjugated diene, such as undeca diene; [Methyl tetrahydro indene,] 5-ethylidene -2 - Norbornene, 5-methylene -2 - Norbornene, 5-isopropylidene -2 - Norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, 5-isopropenyl -2 - Norbornene, 5-iso butenyl -2 - Norbornene, Annular nonconjugated diene, such as a cyclopentadiene and norbornadiene; 2, 3-diisopropylidene -5 - Norbornene, 2-ethylidene -3 - Isopropylidene -5 - Norbornene, 2-propenyl - 2 Two - Norbornadiene, 4-ethylidene-8-methyl - 1 Seven - Trien, such as nano diene, etc. is mentioned. Especially, it is 5-ethylidene. - 2 - Norbornene, 5-vinyl -2 - Norbornene, a cyclopentadiene, 4-ethylidene -8 - Methyl - 1 Seven - Nano diene is desirable.

[0012] The ethylene andalpha used by this invention - An olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) The configuration unit content (ethylene content) guided from ethylene More than 50 mol % usually, 50-90-mol % - desirable -- 60-85-mol % -- it is -- alpha- of the carbon atomic numbers 3-20 the configuration unit content (alpha- olefin content) guided from an olefin -- less than [50 mol %] -- usually, 50-10-mol % -- desirable -- 40-15-mol % -- it is -- a disconjugate polyene content -- the iodine number -- usually -- 0.1-30 -- it is 0.1-25 preferably. However, an ethylene content and alpha - The sum total of an olefin content is made into 100-mol %. In addition, ethylene andalpha - The presentation of an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) is searched for by measurement by 13 C-NMR.

[0013] the ethylene and alpha- used by this invention an olefin and a disconjugate polyene copolymer (D-1) — the time of the manufacture — a softener — you may be the so-called oil extended rubber which blended the straight-mineral-oil system softener preferably. As a straight-mineral-oil system softener, a well-known straight-mineral-oil system softener, for example, paraffin series process oil etc., is mentioned conventionally. moreover, ethylene and alpha- the Mooney viscosity [ML 1+4 (100 degrees C)] of an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) — usually — 10-250 — it is 30-150 preferably. The above ethylene andalpha - An olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) can be conventionally manufactured by the well-known approach.

[0014] moreover, the ethylene of this invention and alpha- an olefin and the need — responding — as copolymer rubber (D) with disconjugate polyene — ethylene and the carbon atomic numbers 3-20 — desirable — 3-12 — further — desirable — alpha- of 3-8 The ethylene and alpha olefin copolymer rubber (D-2) which copolymerized the olefin can also be used. Such ethylene andalpha - Specifically as an olefine copolymer (D-2), ethylene propylene copolymer rubber (EPR), ethylene and 1-butene copolymer rubber (EBR), ethylene, 1-octene copolymer rubber (EOR), etc. can be mentioned.

[0015] ethylene and alpha- the melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 190 degrees C, 2.16kg load) of olefine copolymer rubber (D-2) — usually — 0.1-100g/— it is preferably desirable for 10 minutes 0.2-50g / that they are 0.5-30g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes.

[0016] Ethylene andalpha - alpha which constitutes olefine copolymer rubber (D-2) - An olefin is ethylene andalpha. - alpha which constitutes an olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) - It is the same as an olefin. the configuration unit content (ethylene content) to which copolymer rubber (D-2) is guided from ethylene — more than 50 mol % — usually — 50-90-mol % — desirable — 60-85-mol % — it is — alpha- of the carbon atomic numbers 3-20 the configuration unit content (alpha- olefin content) guided from an olefin — less than [50 mol %] — usually — 50-10-mol % — it is 40-15-mol % preferably.

[0017] A rubber component may be used independently or may use two or more sorts of rubber components. One or

more sorts of ethylene and alpha - An olefin and disconjugate polyene copolymer rubber (D-1) may be used, and they are one or more sorts of ethylene and alpha. - Olefine copolymer rubber (D-2) may be used. Moreover, (D-1) (D-2) may be used together. In that case, although there is especially no limit about the ratio of (D-1) and (D-2), they are ethylene and alpha, for example. - Olefine copolymer rubber (D-2) is ethylene and alpha. - An olefin, disconjugate polyene copolymer rubber (D-1), ethylene, and alpha - It is usually used in the amount of 10 - 50 weight section below 50 weight sections to the total quantity 100 weight section of olefine copolymer rubber (D-2).

[0018] The rubber in thermoplastic elastomer olefin (A) is more preferably used at 20 - 70% of the weight of a rate still more preferably ten to 75% of the weight five to 80% of the weight to crystalline polyolefine, rubber, and a total of 100% of the weight of a softener. Moreover, the rubber in thermoplastic elastomer olefin (B) is more preferably used at 20 - 70% of the weight of a rate still more preferably ten to 75% of the weight five to 80% of the weight to a total of 100 % of the weight with crystalline polyolefine, rubber, and a softener. If it uses at a rate of above-mentioned [rubber] within the limits, it will excel in the surface appearance of a moldability or mold goods, and the thermoplastic elastomer which can form the Plastic solid which has softness (hardness) moderate as thermoplastic elastomer and rubber elasticity will be obtained.

[0019] (C) The meso pentad molar fraction [mmmm] which is the index of the stereoregularity measured by 13 C-NMR is 96% or more of propylene polymer, and, as for (C) high stereoregularity propylene homopolymer used by high stereoregularity propylene polymer this invention, it is preferably desirable that it is 97% or more still more preferably 96.5% or more. If a meso pentad molar fraction [mmmm] uses the propylene polymer which is less than the above-mentioned range, this thermoplastic elastomer will be fabricated, and if a heat test is performed, a feeling of smeariness and a feeling of TEKATEKA will be observed on a mold-goods front face. In addition, the meso pentad molar fraction [mmmm] was the value defined by A.zambelli's and others Macromolecules, and the attribution shown in 8,687 (1975), by 13 C-NMR, was measured on the following conditions and made into meso pentad molar fraction = (peak area in 21.7 ppm)/(peak area in 19-23 ppm).

Class EX-270 (JEOL [Co., Ltd.] Co., Ltd. make)

Resolving power 270MHz measurement temperature 120-degree-C solvent Trichlorobenzene [0020] A propylene-alpha olefin block copolymer etc. may be used for (C) high stereoregularity propylene polymer used by this invention that the rate of a propylene homopolymer should just be over 80% of the weight of the whole. It sets to a block copolymer and they are the carbon atomic number 2, or 4-20alpha. - As an olefin Specifically 1-butene, 4-methyl pentene -1, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-nonadecen, 1-ray KOSEN, 9-methyl decene - 1 11 - Methyl dodecen - 1 12 - Ethyl tetra-decene - 1 etc. is mentioned.

[0021] (C) a high stereoregularity propylene polymer — a melt flow rate (MFR;ASTMD 1238, 230 degrees C, 2.16kg of loads) — usually — 0.01-100g/— it is preferably desirable for 10 minutes 0.1-80g / that they are 0.3-60g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes. (C) the melting point (Tm) measured in DSC of a high stereoregularity propylene polymer — 160 degrees C or more — desirable — 162 degrees C - 170 degrees C are 164 degrees C - 168 degrees C more preferably.

[0022] In thermoplastic elastomer olefin (A), (C) high stereoregularity propylene polymer is more preferably contained 50 % of the weight to 100% of the weight 30 % of the weight to 100% of the weight, while it is 100 % of the weight of crystalline polyolefines. Moreover, in thermoplastic elastomer olefin (A), the content of (C) high stereoregularity propylene polymer is desirable to a total of 100 % of the weight of crystalline polyolefine and rubber, and it is 20% of the weight or more of a rate still more preferably 15% of the weight or more more preferably 10% of the weight or more. Although not limited especially about an upper limit here, it is usually 50 or less % of the weight. (C) The thermoplastic elastomer which has different softener concentration and/or softener viscosity as thermoplastic elastomer, a laminating, or even when a high stereoregularity propylene polymer is used at a rate of above-mentioned within the limits, and it pastes up, the depressor effect of the bleeding of a softener is high. In addition, thermoplastic elastomer olefin (B) does not need to contain the high stereoregularity propylene polymer (aforementioned [C]), and may contain it.

[0023] As for the thermoplastic elastomer olefin (A) used by softener this invention, and (B), at least one side or both contain the softener. As a softener, a straight-mineral-oil system softener, a synthetic softener, etc. are used. As a straight-mineral-oil system softener, petroleum system lubricating oils, such as paraffin series and a naphthene, a liquid paraffin, spindle oil, refrigerating machine oil, dynamo oil, turbine oil, machine oil, cylinder oil, etc. are specifically used. Specifically as a synthetic softener, a synthetic hydrocarbon oil, a polyglycol oil, a polyphenyl-ether oil, ester oil, a phosphoric ester oil, a polychlorotrifluoroethylene resin oil, fluoro ester oil, a chlorinated biphenyl oil, etc. are used.

[0024] The softener used by this invention is preferably used at 20 - 40% of the weight of a rate still more preferably 15 to 45% of the weight ten to 50% of the weight to 100 % of the weight (crystalline polyolefine + rubber + softener) of total quantities of the thermoplastic elastomer olefin containing a softener. If a softener is used at a rate of above-mentioned within the limits, thermoplastic elastomer excellent in the moldability which has moderate softness (hardness) and a moderate fluidity as thermoplastic elastomer will be obtained. It sets by this invention, and preferably, 30 or less % of the weight, if it is 20 or less % of the weight still more preferably and is this range, even when the softener concentration of (A) and (B) differs, in a heat test, smeariness does not generate the difference of the softener concentration of thermoplastic elastomer olefin (A), and the softener concentration of thermoplastic elastomer olefin (B) 25 or less % of the weight. Furthermore, the kinematic viscosity in 40 degrees C is desirable, and the difference of the softener viscosity of thermoplastic elastomer olefin (A) and the softener

viscosity of thermoplastic elastomer olefin (B) is below 300mm²/S still more preferably below 325mm²/S more preferably below 350mm²/S. If it is the viscosity difference of this range, even if the softener viscosity of (A) and (B) differs, smeariness does not occur in a heat test. Moreover, even when one of the viscosity and concentration of a softener differs from both, it can apply.

[0025] The high stereoregularity propylene polymer in nucleating additive this invention The thing which is having the nucleating additive added for improvement in crystallinity may be used. As a nucleating additive A sorbitol system nucleating additive, an aromatic series organophosphate metal salt, diamine / monocarboxylic acid polycondensation object, or diamine / monocarboxylic acid / polybasic acid polycondensation object, What can generally come to hand in commercial scenes, such as an aluminum system nucleating additive, can use it as it is. As an aromatic series organophosphate metal salt 2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate-sodium salt, 2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate-sodium salt, 2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate-lithium salt, 2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate-lithium salt, 2 and 2'-methylenebis (4, 1-propyl-6-tertiary-buthylphenyl) phosphate-sodium salt, A screw (2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate)-aluminum-hydroxide salt, A screw It is a (2 and 2'-methylenebis (4-G methyl-6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate)-aluminum-hydroxide salt screw (2 and 2'-ethylidene-screw (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate)-aluminum-hydroxide salt etc. 2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate-sodium salt and a screw (2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate)-aluminum-hydroxide salt are used preferably especially. Moreover, in the case of aromatic series organophosphate basicity polyvalent metallic salt like a screw (2 and 2'-methylenebis (4, 6-G tertiary-buthylphenyl) phosphate)-aluminum-hydroxide salt, it is desirable to contain a kind from alkali-metal carboxylic-acid sodium, or alkali-metal beta-diketo NATO and an alkali-metal beta-keto acetic-ester salt a maximum of 40% of the weight, and to contain a myristic-acid lithium in that case.

[0026] As a sorbitol system nucleating additive, moreover, 1, 3, 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol, 1, the 3-benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-methyl benzylidene) sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-n-propyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-i-propyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-n-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-s-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-t-butyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (2', 4'-dimethyl benzylidene) sorbitol, 1, 3, 2, 4-JI (p-methoxy benzylidene) sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-ethoxy benzylidene) sorbitol, 1 A 3-benzylidene-2-4-p-KURORU benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, 4-benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-ethyl benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-methyl benzylidene -2, a 4-p-KURORU benzylidene sorbitol, 1, the 3-p-ethyl benzylidene -2, a 4-p-KURORU benzylidene sorbitol and 1, 3 and 2, 4-JI (p-KURORU benzylidene) sorbitols, and these combination can be illustrated. Among these, 1, 3, 2, 4-JIBEN zylidene sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-methyl benzylidene) sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-ethyl benzylidene) sorbitol, 1, the 3-p-KURORU benzylidene -2, a 4-p-methyl benzylidene sorbitol, 1, 3 and 2, 4-JI (p-KURORU benzylidene) sorbitols, and these combination are desirable.

[0027] If it can generally obtain in a commercial scene as diamine / monocarboxylic acid polycondensation object, or diamine / monocarboxylic acid / polybasic acid polycondensation object, it can be used as it is, and it can make according to the manufacturing method of the processing aid (wax) of the high softening temperature which improves fabricating-operation nature which is indicated by JP.3-153793.A. As monocarboxylic acid, with a carbon numbers of 16 or more saturation aliphatic series monocarboxylic acid and hydroxycarboxylic acid are stearin acid desirable still more preferably, and what is conventionally used for processing aid (wax) manufacture can be used. As polybasic acid, the carboxylic acid more than a dibasic acid is a sebacic acid desirable still more preferably. Although the class of monocarboxylic acid to be used can adjust the melting point of diamine / monocarboxylic acid polycondensation object, or a diamine / monocarboxylic acid / polybasic acid polycondensation object, it can also adjust by changing the amount of the polybasic acid used to fixed monocarboxylic acid. Preferably, as diamine, stearin acid is used as ethylenediamine and monocarboxylic acid, and a sebacic acid is especially used as polybasic acid.

[0028] Moreover, inorganic compounds, such as talc, can also be used as a nucleating additive.

[0029] the OREIN system thermoplastic elastomer in which the above-mentioned nucleating additive contains a nucleating additive — setting — crystalline polyolefine, rubber, and the total quantity 100 weight section of a softener — receiving — desirable — the 0.01 — 1.0 weight section — more — desirable — the 0.05 — 0.8 weight section — it is used at a rate of the 0.1 — 0.5 weight section still more preferably. The thermoplastic-elastomer Plastic solid which does not produce the solid feeling or a feeling of TEKATEKA after a heat test is acquired without spoiling physical properties, such as softness of the fabricated thermoplastic elastomer, if a nucleating additive is used at a rate of above-mentioned within the limits.

[0030] Since addition of the nucleating additive concerning this invention can improve the crystallinity of a high stereoregularity propylene polymer further, it is still more desirable in respect of the bleeding-proof nature of a softener.

[0031] In the thermoplastic elastomer (A) concerning other component this inventions, and (B), additives, such as a slipping agent, a bulking agent, an antioxidant, a weathering stabilizer, and a coloring agent, can be further blended in the range which does not spoil the object of this invention if needed. As the above-mentioned slipping agent,

although a fatty-acid amide, silicone oil, a glycerol, a wax, etc. are mentioned, for example, the fatty-acid amide and silicone oil of low molecular weight are desirable, and, as for the addition, it is desirable that it is 5 or less % of the weight. Since there is no smeariness according that it is this range to bleeding at the time of a heat test, it is desirable.

[0032] As a bulking agent, carbon black, clay, talc, a calcium carbonate, a kaolin, the diatom earth, a silica, an alumina, graphite, a glass fiber, etc. are conventionally mentioned to a well-known bulking agent and a concrete target.

[0033] the thermoplastic elastomer olefin concerning process this invention of thermoplastic elastomer olefin heat-treats the blend object of the above-mentioned raw material dynamically under existence of a cross linking agent or nonexistence — it can prepare. you may be added before heat-treating dynamically, and said "other components" carried out may be added after heat-treating dynamically.

[0034] It says kneading in the state of melting "heat-treated dynamically" here (it is the same hereafter). It is desirable to perform dynamic heat treatment in this invention in the equipment of a non-open sand mold, and it is desirable to carry out under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and carbon dioxide gas. 150–280 degrees C of the kneading temperature are usually 170–240 degrees C preferably. Mixing time is usually for 3 – 10 minutes preferably for 1 – 20 minutes. moreover, the shearing force applied — as a shear rate — usually — 10–100,000sec⁻¹ — it is 100–50,000sec⁻¹ preferably.

[0035] As kneading equipment, although a roll mill, an intensive mixer (for example, a Banbury mixer, a kneader), one shaft, or a twin screw extruder can be used, the equipment of a non-open sand mold is desirable.

[0036] As a cross linking agent used by this invention, although phenol system vulcanizing agents, such as organic peroxide, sulfur, a sulfur compound, and phenol resin, etc. are mentioned, for example, organic peroxide is used preferably especially.

[0037] As organic peroxide, specifically Dicumyl peroxide, G tert-butyl peroxide, 2, 5-dimethyl – 2 Five – G (tert-butylperoxy) hexane, 2, 5-dimethyl – 2 Five – JI (tert- butylperoxy) hexyne – 3, 1, 3-screw (tert-butylperoxy isopropyl) benzene, 1 and 1-screw (tert- butylperoxy) – 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, n-butyl – 4 Four – Screw (tert- butylperoxy) valerate, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, tert- Butylperoxy benzoate, tert – Butyl pel benzoate, tert – Butyl peroxyisopropyl carbonate, diacetyl peroxide, lauroyl peroxide, tert – Butyl cumyl peroxide etc. is mentioned.

[0038] Especially, it is 2 and 5-dimethyl at the point of odor nature and scorching stability. – 2 Five – JI (tert-butylperoxy) hexane, 2, 5-dimethyl – 2 Five – JI (tert- butylperoxy) hexyne – 3, 1, 3-screw (tert- butylperoxy isopropyl) benzene, 1 and 1-screw (tert- butylperoxy) – 3, 3, 5 – A trimethyl cyclohexane and n-butyl – 4 Four – Screw (tert- butylperoxy) valerate is desirable. 1 and 3-screw (tert- butylperoxy isopropyl) benzene is the most desirable especially.

[0039] this organic peroxide — the total quantity 100 weight section of a blend object — receiving — the 0.01 – 0.8 weight section — it is preferably used at a rate of the about 0.03 to 0.7 weight section. If organic peroxide is used at an above-mentioned rate, the thermoplastic elastomer over which copolymer rubber is constructing the bridge will be obtained, and Plastic solids with enough rubber-property and reinforcement, such as thermal resistance, tractive characteristics, elastic recovery nature, and an impact resilience, will be acquired. Moreover, this constituent is excellent in the moldability.

[0040] In this invention, the bridge formation processing by said organic peroxide is faced. Sulfur, P-quinonedioxime, p, p' – Dibenzoyl quinonedioxime, N-methyl-N, 4 – A dinitroso aniline, a nitrobenzene, diphenylguanidine, Bridge formation assistants, such as trimethylol propane-N and N'-m-phenylenedimaleimide, Or a divinylbenzene, a triaryl SHIANU rate, ERECHIN glycol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, Polyfunctional vinyl monomers, such as polyfunctional methacrylate monomers, such as trimethylolpropanetrimethacrylate and allyl compound methacrylate, vinyl butyrate, or vinyl stearate, can be blended. With such a compound, homogeneity and crosslinking reaction [****] are expectable. When a divinylbenzene is especially used in this invention, the compatibility to the ease of handling, the principal component slack copolymer rubber of said processed material, and crystalline polyolefines (high stereoregularity propylene polymer etc.) is good, and in order to have an organic peroxide solubilization operation and to work as a distributed assistant of organic peroxide, the bridge formation effectiveness by heat treatment is homogeneous, and since the constituent which was able to balance a fluidity and physical properties is obtained, it is the most desirable.

[0041] In this invention, the constituent to which especially the loadings of such a bridge formation assistant or a polyfunctional vinyl monomer do not result in change of physical properties by the heat history at the time of excelling in a fluidity and carrying out processing shaping of the constituent by 0.03 – 0.7% of the weight of the range being usually desirable 0.01 to 0.8% of the weight, and blending a bridge formation assistant or a polyfunctional vinyl monomer within the limits of this to the 100 % of the weight of the amounts of the whole constituent is obtained.

[0042] The melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 2.16kg load) of the thermoplastic elastomer olefin concerning this invention obtained as mentioned above usually — if it is an injection-molding application — 0.01–1000g / 10 minutes — desirable — 0.05–100g/— for 10 minutes, if it is 0.1–70g / 10 minutes still more preferably and is an extrusion-molding application a melt flow rate (MFR;ASTM D 1238, 230 degrees C, 10kg load) — usually — 0.01–1000g / 10 minutes — desirable — 0.05–500g/— they are 0.1–200g / 10 minutes still more preferably for 10 minutes. The thermoplastic elastomer which has a melt flow rate in above-mentioned within the limits is excellent in the moldability.

[0043] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid of thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid this

invention is acquired by [said] joining (B) to thermoplastic elastomer olefin (A). Either the approach of carrying out the laminating for example, of a thermoplastic-elastomer-olefin (A) layer and a thermoplastic-elastomer-olefin (B) layer to (A) within an extruder as the junction approach of (B), (A) or (B) is fabricated beforehand, and the approach of carrying out thermal melting arrival of the thermoplastic elastomer olefin of another side by injection molding or extrusion molding to this Plastic solid is mentioned. For example, weather-strip material can be fabricated to the linear part which fabricated beforehand olefin thermoplastic elastomer (A) or (B), and was obtained by joining the olefin thermoplastic elastomer (B) of another side, or (A) as a junction corner member.

[0044] Although especially the thickness in the case of carrying out the laminating of the (B) to thermoplastic elastomer olefin (A) is not limited, it is the sum total of (A) and (B), and is 0.5–50mm still more preferably 0.3mm – 80mm more preferably 0.1mm – 100mm. moreover, thermoplastic elastomer olefin (A) and the thickness ratio of (B) — thermoplastic elastomer olefin (A) 1 — receiving — thermoplastic-elastomer-olefin (B) 0.1–10 — desirable — 0.3–8 — it is 0.5–5 still more preferably.

[0045] The Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer olefin concerning this invention It is the Plastic solid which has good oil-proof bleeding nature in a heat test. For example A glass run channel, weather-strip sponge, a body panel, Footwear, such as autoparts; soles, such as a steering wheel and side shielding, and sandals; Wire covering rubber, Leisure goods, such as engineering-works materials; golf club grips, such as electrical-part; waterworks plates, such as a connector and a cap plug, and a noise abatement wall, a baseball bat grip, a fin for swimming, and a hydroscope; it can use for miscellaneous articles, such as a gasket, waterproof canvas, a garden hose, and a belt, etc. widely. When the heat test of 80 degree-Cx 12 hours is performed using the test piece obtained by carrying out the laminating of both as the thermoplastic elastomer olefin (A) which constitutes the Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer olefin concerning this invention, and (B), even if it is the softener concentration and/or softener viscosity in which (B) differs from (A), it is desirable that they are the feeling of TEKATEKA by oil bleeding and the thermoplastic elastomer which admiration does not produce all over. Even if the Plastic solid which joined (B) to such thermoplastic elastomer olefin (A) by the laminating / thermal melting arrival is exposed to an elevated-temperature condition for a long time, its oil-proof bleeding nature is good.

[0046]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited at all by these examples. the degree-of-hardness [of the Plastic solid which consists of thermoplastic elastomer obtained in the melt flow rate (MFR), the example, and the example of a comparison of the thermoplastic elastomer (TPE) obtained in the melting point (Tm), the example, and the example of a comparison of the propylene homopolymer used in the example and the example of a comparison], tensile strength, elongation, compression set (CS), and heat test back – all over — admiration and a feeling of TEKATEKA — the following approach — therefore, it carried out. In addition, although investigated with the laminate about the bleeding of the softener after a heat test this time, this shows the same correlation as the heat test at the time of carrying out thermal melting arrival to a Plastic solid with injection molding, and manufacturing a Plastic solid.

[0047] (1) Melting point (Tm)

after carrying out annealing of the pellet at 230 degrees C for 10 minutes and lowering the temperature the rate for 10-degree-C to 30 degrees C using a differential scanning calorimeter (DSC) — for 1 minute — holding — 10-degree-C rate for /— temperature up was carried out and the absorbed duty made the maximum temperature the melting point (Tm).

[0048] (2) Melt flow rate (MFR)

The melt flow rate of thermoplastic elastomer olefin was measured by 230 degrees C and 2.16kg load based on ASTM D 1238-65T.

[0049] (3) A degree-of-hardness degree of hardness is JIS. The Shore A degree of hardness was measured based on K6301. (Measuring condition) The sheet was produced with the press-forming machine and the graduation was promptly read after indenter point contact using A mold measuring instrument.

[0050] (4) Tensile strength and elongation JIS Based on K6301, the tension test was performed on condition that the following, and the tensile strength and elongation at the time of fracture were measured. (Test condition) The sheet was produced with the press-forming machine, the JIS No. 3 test piece was pierced, and it carried out the condition for speed-of-testing/of 200mm.

[0051] (5) A compression set compression set (CS) is JIS. Based on K6301, it measured on condition that the following.

(Measuring condition) The compression set was calculated by having manufactured the mold goods of the shape of a cylinder with a diameter [of 29.0mm], and a thickness of 12.7mm with the vertical injection molding machine, having compressed in the thickness direction 25% with the spacer, having carried out the passage of time on 70-degree C temperature conditions, for 22 hours, and having measured the thickness after release.

[0052] (6) the heat test back — all over — admiration and the feeling thermoplastic elastomer olefin of TEKATEKA — 50T press-forming machine — the melting temperature of 190 degrees C — preheating — cool for 5 minutes at 20 degrees C, and fabricate a plate with a 20cm[20cm by] x thickness of 2mm for 6 minutes, after carrying out for heating 4 minutes. Thus, in piles, melting adhesion is similarly carried out in heating 3 minutes for 190 degrees C, and preheating 3 minutes, a 4mm plate is cooled for two obtained 2mm plates for 5 minutes, and a layered product with a thickness of 4mm is manufactured. After carrying out the passage of time of the made layered product at 80 degrees C in oven for 12 hours and taking out from oven, before mold goods had got cold, admiration and a feeling of TEKATEKA were investigated all over by organoleptics. Visual assessment which makes O the case where there

are not x and a feeling of TEKATEKA about the case where process oil carries out the case where a mold-goods front face is pressed down with a finger, and there is no admiration all over to O, carries out bleeding of the case where it is to x and a front face, and there is a feeling of TEKATEKA was performed.

[0053] As a [example 1] rubber component, they are an oil exhibition ethylene propylene and 5-ethylidene. - 2 - Norbornene copolymer rubber [ethylene content : [78 mol %,] iodine number: — 13 and Mooney viscosity [ML 1+4 (100 degrees C)] 74 and the *****;rubber 100 weight section — receiving — paraffin series process oil (the Idemitsu Kosan make, trade name PW1 380 (40-degree C kinematic viscosity 382mm²/s)) — below 40 weight sections; and EPT1 — it abbreviates to 1.] as 70 weight sections and a high stereoregularity propylene polymer — propylene homopolymer [— MFR:13g /, 10 minutes, [mmmm] =98.0, and melting point Tm:165degree-C; — it abbreviates to PP-1 below.] As 28 weight sections, the silicone oil masterbatch BY27-001(Toshiba Silicone make) 2 weight section, the 50wt% carbon black masterbatch 2.5 weight section, and an anti-oxidant, phenolic antioxidant [Ciba-Geigy Japan make, It is [the trade name IRGANOX1010]0.1 weight section and] a diazo ***** stabilizer as a weathering agent [the Ciba-Geigy Japan make and a trade name TINUVIN326]. The 0.1 weight sections, It is oleic amide as a slipping agent [the LION make and the trade name AMO slip CP]. The 0.3 weight sections, As a cross linking agent, the [Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make and trade name par hexa 25organic-peroxide B] 0.64 weight section, After passing through the divinylbenzene 0.48 weight section as a bridge formation assistant and mixing enough by the NSHIERU mixer, extruder [lot number TEM1 — 50, the Toshiba Machine Co., Ltd. make, ratio-of-length-to-diameter=40, and 2 120 degrees C of cylinder-temperature:C1-C C3-C4 140 degrees C, C5-C6 180 degrees C, C7-C8 200 degrees C, C9-C12 220 degrees C, dice temperature : [210 degrees C, screw-speed:200rpm,] extrusion outlet: — 40 kg/h] — paraffin series process oil [— the Idemitsu Kosan make and trade name PW1 — the granulation was performed injecting the 380]20 weight section into a cylinder, and the pellet of thermoplastic elastomer (A) was obtained (it abbreviates to TPO-1 below).

[0054] as a rubber component — an ethylene propylene and 5-ethylidene-2- norbornene copolymer rubber [— ethylene content: — 78-mol % and iodine number: — 13, Mooney viscosity [ML1+4(121 degrees C)] 60, ***** nothing, and EPT1 — it abbreviates to 2.] as 70 weight sections and crystalline polyolefine — propylene homopolymer [— MFR:0.5g /, 10 minutes, [mmmm] =95.0, and melting point Tm:162degree-C; — it abbreviates to PP-2 below.] As 30 weight sections, the 50wt% carbon black masterbatch 2.5 weight section, and an anti-oxidant, the phenolic antioxidant [Ciba-Geigy Japan make and trade name IRGANOX1010] 0.1 weight section, It is a diazo ***** stabilizer as a weathering agent [the Ciba-Geigy Japan make and a trade name TINUVIN326]. The 0.1 weight sections, It is oleic amide as a slipping agent [the LION make and the trade name AMO slip CP]. The 0.3 weight sections, As a cross linking agent, the [Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make and trade name par hexa 25organic-peroxide B] 0.32 weight section, After passing through the divinylbenzene 0.24 weight section as a bridge formation assistant and mixing enough by the NSHIERU mixer, extruder [lot number TEM1 — 50, the Toshiba Machine Co., Ltd. make, ratio-of-length-to-diameter=40, and 2 120 degrees C of cylinder-temperature:C1-C C3-C4 140 degrees C, C5-C6 180 degrees C, C7-C8 200 degrees C, C9-C12 220 degrees C, dice temperature : [210 degrees C, screw-speed:200rpm,] In 40 kg/h, Extrusion outlet : Paraffin series process oil [Idemitsu Kosan make, Trade name The granulation was performed injecting the PS 1 90(40-degree C kinematic viscosity 92mm²/s)]61.3 weight section into a cylinder, and the pellet of thermoplastic elastomer olefin (B) was obtained (it abbreviates to TPO-2 below). The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of an elastomer (A) and the elastomer (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties was investigated. The result is shown in a table 1.

[0055] the [example 2] example 1 — setting — as a high stereoregularity propylene polymer — propylene homopolymer [— MFR:55g /, 10 minutes, [mmmm] =98.5, and melting point Tm:166degree-C; — it abbreviates to PP-3 below.] The pellet (it abbreviates to TPO-3 hereafter.) of thermoplastic elastomer was obtained like the example 1 except having considered as 28 weight sections. The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of (A) and the (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties, using TPO-2 as an elastomer (B), using TPO-3 as an elastomer (A) was investigated. The result is shown in a table 1.

[0056] the time of blending TPO-1 in the [example 3] example 1 — as a nucleating additive — aromatic series organic phosphoric-acid metal salt [— the pellet (it abbreviates to TPO-4 hereafter.) of thermoplastic elastomer was obtained like the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name ADEKA stub NA-11], and an example 1. The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of (A) and the (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties, using TPO-2 as an elastomer (B), using TPO-4 as an elastomer (A) was investigated. The result is shown in a table 1.

[0057] In case TPO-1 is blended in the [example 4] example 1, they are an ethylene propylene and 5-ethylidene instead of EPT-1. - 2 - Norbornene copolymer rubber [ethylene content : [78.5 mol %,] iodine number: — 7 and Mooney viscosity [ML 1+4 (121 degrees C)] It abbreviates to EPT-3 60 and below oil-exhibition-less;. It is the pellet (it abbreviates to TPO-5 hereafter.) of thermoplastic elastomer like an example 1 except having used it. It obtained. The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of (A) and the (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties, using TPO-2 as an elastomer (B), using TPO-5 as an elastomer (A) was investigated. The result is shown in a table 1.

[0058] In the [example 5] example 1, the pellet (TPO-6) of thermoplastic elastomer was obtained like the example 1 except having used the 22.3 weight sections for PP-1 and having used the 5.6 weight sections for PP-2 as a high stereoregularity polypropylene polymer. The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of (A) and the (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties, using TPO-2 as an elastomer (B), using TPO-6 as an elastomer (A) was investigated. The result is shown in a table 1.

[0059] As a [example 1 of comparison] rubber component EPT-1 as 70 weight sections and a crystalline polyolefine component PP-2 as 28 weight sections, the silicone oil masterbatch BY27-001(Toshiba Silicone make) 2 weight section, the 50wt% carbon black masterbatch 2.5 weight section, and an anti-oxidant Phenolic antioxidant [Ciba-Geigy Japan make, It is [the trade name IRGANOX1010]0.1 weight section and] a diazo ***** stabilizer as a weathering agent [the Ciba-Geigy Japan make and a trade name TINUVIN326]. The 0.1 weight sections, It is oleic amide as a slipping agent [the LION make and the trade name AMO slip CP]. The 0.3 weight sections, As a cross linking agent, the [Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make and trade name par hexa 25organic-peroxide B] 0.64 weight section, After passing through the divinylbenzene 0.48 weight section as a bridge formation assistant and mixing enough by the NSHIERU mixer, extruder [lot number TEM1 — 50, the Toshiba Machine Co., Ltd. make, ratio-of-length-to-diameter=40, and 2 120 degrees C of cylinder-temperature:C1-C C3-C4 140 degrees C, C5-C6 180 degrees C, C7-C8 200 degrees C, C9-C12 220 degrees C, dice temperature : [210 degrees C, screw-speed:200rpm,] extrusion outlet: — 40 kg/h — paraffin series process oil [— the Idemitsu Kosan make and trade name PW1 — the granulation was performed injecting the 380]29 weight section into a cylinder, and the pellet of thermoplastic elastomer (A) was obtained (it abbreviates to TPO-7 below). The bleeding of the oil in the heat test when carrying out the laminating of (A) and the (B) to the acquired thermoplastic-elastomer physical properties, using TPO-2 as an elastomer (B), using TPO-7 as an elastomer (A) was investigated. The result is shown in a table 1.

[0060] In the example 1 of the [example 2 of comparison] comparison, it carried out like the example 1 of a comparison except having used TPO-7 as an elastomer (B). The result is shown in a table 1.

[0061] In the [example 3 of comparison] example 1, it carried out like the example 1 except having used PP-2 instead of the high stereoregularity propylene polymer at the time of combination of TPO-1. The result is shown in a table 1.

[0062]

[A table 1]

摘要		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
原料	イチレン・プロピレン・5-エチルデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム ポリプロピレン	重量%	42.4	42.4	42.4	59.3	42.4	39.3	39.3
	ポリプロピレンの[mmmm]	重量%					4.7	22.0	22.0
	ポリプロピレンの融点 ℃	%					95.0	95.0	95.0
	高立体規則性ポリプロピレン ポリプロピレンの[mmmm]	重量%	23.7	23.7	23.7	18.9			
	ポリプロピレンの融点 ℃	%	99.0	98.5	98.0	98.0			
	パラフィン系プロセスオイル濃度 パラフィン系プロセスオイル40℃での動粘度 mm ² /s	重量%	33.9	33.9	33.9	16.9	33.9	38.6	38.6
	シリコーンオイルマスター-ハーフ添加量 カーボンマスター-ハーフ添加量 ノバヘキサ25B	重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	シリニルベンゼン 核剤	重量部	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
	MFR 硬度	g/10min ショット-A	28	48	35	0.3	8.0	3.4	0.4
	物性	引張強度 伸び 正縮永久歪み	MPa %	6.3 %	5.8 %	5.3 %	9.6 %	7.1 %	7.1 %
エラストマ- マー(A)	エラストマ- マー(B)	パラフィン系プロセスオイル濃度 パラフィン系プロセスオイル40℃での動粘度 mm ² /s	重量%	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
	エラストマ- マー(A)とエラストマ- マー(B)の接着品の耐熱試験後のテカテカ感	-	○	○	○	○	×	○	×
	エラストマ- マー(A)とエラストマ- マー(B)の接着品の耐熱試験後のベタベタ感	-	○	○	○	○	○	○	×

[0063] ** In the elastomer (A) of a table 1, the sum total of ethylene propylene and 5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber, polypropylene, high stereoregularity polypropylene, and paraffin series process oil was made into 100 % of the weight.

** In the elastomer (B) of a table 1, the concentration of paraffin series process oil is the concentration when making the sum total of ethylene propylene and 5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber, polypropylene, and

paraffin series process oil into 100 % of the weight.

** In the elastomer (A) of a table 1, the addition of silicone oil and a carbon masterbatch and the addition of a cross linking agent are shown by each weight section at the time of making ethylene propylene and 5-ethylidene-2-norbornene copolymer rubber, polypropylene, high stereoregularity polypropylene, and paraffin series process oil into the 100 weight sections.

[0064]

[Effect of the Invention] The thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid of this invention can offer the thermoplastic-elastomer-olefin Plastic solid which does not produce the bleeding of process oil on the surface of mold goods even if it passes the thermoplastic elastomer olefin of different softener concentration or/, and softener viscosity through aging in the state of an elevated temperature, after adhesion fabricating with a laminating or injection molding.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-311886
(P2003-311886A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51)Int.Cl.
B 32 B 25/14
// B 60 R 13/02

識別記号

F I
B 32 B 25/14
B 60 R 13/02

テマコード(参考)
3 D 0 2 3
B 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2002-125776(P2002-125776)

(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(71)出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 今井 正
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

(72)発明者 内山 晃
千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン系熱可塑性エラストマー成形体

(57)【要約】

【課題】異なる軟化剤濃度あるいは／および軟化剤粘度のオレフィン系熱可塑性エラストマー同士を積層あるいは射出成形等での接着成形後、高温状態で経時変化を経ても成形品の表面にプロセスオイルのブリードを生じることがないオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体を提供する。

【解決手段】結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー(A)と、結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー(B)とが接合された成形体であって、オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)、(B)の少なくとも一方は軟化剤を含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)における結晶性ポリオレフィンの一部または全部が、融点160℃以上、13C-NMRで測定される立体規則性メソペンタッド分率[mmm]が96.0%以上の高立体規則性プロピレン重合体(C)であることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）と、結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）とが接合された成形体であって、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）、（B）の少なくとも一方は軟化剤を含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）における結晶性ポリオレフィンの一部または全部が、融点160℃以上、13C-NMRで測定される立体規則性メソペンタッド分率[mmmm]が96.0%以上の高立体規則性プロピレン重合体（C）であることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項2】オレフィン系熱可塑性エラストマー

（A）、（B）は、軟化剤濃度および／または軟化剤粘度が異なることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項3】オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）及びオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）は、両者を積層して得られた試験片を用いて80℃×12時間の耐熱試験を行った場合に、軟化剤のブリードによるべたつきが生じないものであることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項4】オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）は、結晶性ポリオレフィン、ゴム及び軟化剤の合計100重量%に対して、高立体規則性プロピレン重合体（C）の含有量が、10重量%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項5】接合が、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）層とオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）層とを押出機内で積層することにより行われることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項6】接合が、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）あるいは（B）の一方を予め成形し、この成形体に対して他方のオレフィン系熱可塑性エラストマーを射出成形あるいは押出成形により熱融着することにより行われることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の成形体。

【請求項7】前記成形体が自動車内外装材用であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項8】前記自動車内外装材が、ウェザーストリップ材であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【請求項9】オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）または（B）を予め成形して得られた直線的部分に対して、接合コーナー部材として他方のオレフィン系熱可塑性

エラストマー（B）または（A）が接合されてなるウェザーストリップ材である請求項8に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形体に関し、詳しくは、軟化剤濃度および／あるいは軟化剤粘度の異なるオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形品の耐熱試験を行った後に、成形品表面にオイルのブリードによるベタツキ感やテカテカ感を生じないオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形体に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建築材料等に用いられるゴム弾性を必要とする部品又は部位には、従来から種々の材料が用いられている。近年の環境問題を考慮して、リサイクル性、軽量化や汎用の樹脂と同様の作業性を行えるオレフィン系熱可塑性エラストマーが幅広く用いられるようになった。このようなオレフィン系熱可塑性エラストマーの基本的な組成は、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム等の架橋成分とポリプロピレンやブチルゴムなどの非架橋成分からなっている。

【0003】近年、オレフィン系熱可塑性エラストマー品質の高性能化の要求により、熱可塑性エラストマー同士を積層することが行われている。このような場合、例えば、軟化剤を多量に含有するゴム弾性に優れる熱可塑性エラストマーを基材として、軟化剤の少なく、比較的高硬度で耐傷付き性に優れる熱可塑性エラストマーを表面層に積層することにより高性能な製品が得られる。また、押出成形品に対して射出成形等により熱可塑性エラストマーを熱融着させることも行われている。しかし、このように積層や接着させる組成物間の軟化剤の濃度が異なる場合、軟化剤の移行が発生し、耐熱試験時に軟化剤の濃度が低い表面側に軟化剤がブリードし、べたつき問題が発生する。そのため、積層あるいは接着の場合、その積層あるいは接着させる材料双方の濃度を合わせる必要性があり、そのため目標の硬度や流動性を達成することが難しい問題があった。また、流動性や品質上の問題から双方の軟化剤の粘度が異なる場合、双方の濃度を合わせても成形品表面にブリードが発生する問題があつた。さらにこのような場合、軟化剤の粘度を合わせようとすると、成形品の表面状態が悪化したり、また、自動車部品において窓ガラスを曇らせるようなフォギング特性が悪化させるなどの問題が生じる。そのため軟化剤の濃度や粘度を合わせて耐熱試験でのブリードを防止するのは困難であった。

【0004】

【発明の目的】本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、成形後、高温状態で経時変化

を経ても軟化剤のブリードを生じることがないオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体を提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体は、結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）と、結晶性ポリオレフィンとゴムを含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー（B）とが接合された成形体であって、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）、（B）の少なくとも一方は軟化剤を含有し、オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）における結晶性ポリオレフィンの一部または全部が、融点160℃以上、13C-NMRで測定される立体規則性メソペンタッド分率[mmmm]が96.0%以上の高立体規則性プロピレン重合体（C）であることを特徴とする。オレフィン系熱可塑性エラストマー（A）、（B）は、両者の軟化剤濃度および／または軟化剤粘度が異なる場合でも、（A）、（B）両者を積層して得られた試験片を用いて80℃×12時間の耐熱試験を行なった場合に、軟化剤のブリードによるべたつきが生じないことが好ましい。

【0006】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形体について具体的に説明する。熱可塑性エラストマーとは、ゴムと類似の物理的性質、たとえば柔軟性や反発弹性を有し、通常のゴムと対照的に熱可塑性プラスチックとして加工できるものであり、このような説明は、たとえば高分子大辞典（丸善株式会社、1994年刊）においてなされている。

【0007】本発明の成形体でのオレフィン系熱可塑性エラストマー（A）、（B）は、結晶性ポリオレフィンとゴムとを含有している。本発明に用いられる結晶性ポリオレフィンは、炭素原子数2～20のα-オレフィンの単独重合体または共重合体である。具体的に炭素原子数2～20のα-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。とりわけプロピレンが好ましい。これらのα-オレフィンは、単独で、または2種以上組合わせて用いられる。

【0008】本発明で用いるゴムとは、DSCにより求められる結晶化度が10%を超えない（共）重合体を意味する。本発明で用いられるゴムとしては、たとえばエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム

（D-1）、エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム（D-2）が挙げられる。

【0009】本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（D-1）は、エチレン、炭素原子数3～20のα-オレフィンおよび非共役ポリエンからなるオレフィン系ゴムである。

【0010】炭素原子数3～20のα-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。とりわけプロピレンが好ましい。

【0011】これらのα-オレフィンは、単独で、または2種以上組合わせて用いられる。また、非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソブチニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエン等のトリエンなどが挙げられる。中でも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエンが好ましい。

【0012】本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（D-1）は、エチレンから誘導される構成単位含量（エチレン含量）が50モル%以上、通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%であり、炭素原子数3～20のα-オレフィンから誘導される構成単位含量（α-オレフィン含量）が50モル%以下、通常50～10モル%、好ましくは40～15モル%であり、非共役ポリエン含量がヨウ素価で通常0.1～3.0、好ましくは0.1～2.5である。ただし、エチレン含量とα-オレフィン含量の合計は100モル%とする。なお、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（D-1）の組成

は、¹³C-NMRによる測定で求められる。

【0013】本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体(D-1)は、その製造の際に軟化剤好ましくは鉱物油系軟化剤を配合した、いわゆる油展ゴムであってもよい。鉱物油系軟化剤としては、従来公知の鉱物油系軟化剤たとえばパラフィン系プロセスオイルなどが挙げられる。また、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(D-1)のムーニー粘度[ML₁₊₄(100°C)]は、通常10~250、好ましくは30~150である。上記のようなエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(D-1)は、従来公知の方法により製造することができる。

【0014】また、本発明のエチレンとα-オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴム(D)としては、エチレンと炭素原子数3~20、好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8のα-オレフィンとを共重合したエチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)を用いることもできる。このようなエチレン・α-オレフィン共重合体(D-2)としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム(EOR)などを挙げることができる。

【0015】エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190°C, 2.16kg荷重)は、通常0.1~100g/10分、好ましくは0.2~50g/10分、さらに好ましくは0.5~30g/10分であることが望ましい。

【0016】エチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)を構成するα-オレフィンは、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(D-1)を構成するα-オレフィンと同じである。共重合体ゴム(D-2)は、エチレンから誘導される構成単位含量(エチレン含量)が50モル%以上、通常50~90モル%、好ましくは60~85モル%であり、炭素原子数3~20のα-オレフィンから誘導される構成単位含量(α-オレフィン含量)が50モル%以下、通常50~10モル%、好ましくは40~15モル%である。

【0017】ゴム成分は単独で用いても、2種以上のゴム成分を用いてもよい。1種以上のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(D-1)を用いてもよく、1種以上のエチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)を用いてもよい。また、(D-1)と(D-2)とを併用してもよい。その場合、(D-1)と(D-2)との比率については、特に制限はないが、たとえばエチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)は、エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(D-1)およびエチレン・α-オレフィン共重合体ゴム(D-2)の合計量100重量部に対し

て、50重量部以下、通常は10~50重量部の量で用いられる。

【0018】オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)中のゴムは、結晶性ポリオレフィン、ゴムおよび軟化剤の合計100重量%に対して、好ましくは5~80重量%、より好ましくは10~75重量%、さらに好ましくは20~70重量%の割合で用いられる。また、オレフィン系熱可塑性エラストマー(B)中のゴムは、結晶性ポリオレフィン、ゴムおよび軟化剤との合計100重量%に対して、好ましくは5~80重量%、より好ましくは10~75重量%、さらに好ましくは20~70重量%の割合で用いられる。ゴムを上記範囲内の割合で用いると、成形性や成形品の表面外観に優れ、熱可塑性エラストマーとして適度な柔らかさ(硬さ)、ゴム弾性を有する成形体を形成することができる熱可塑性エラストマーが得られる。

【0019】(C) 高立体規則性プロピレン重合体

本発明で用いられる(C)高立体規則性プロピレン単独重合体は、¹³C-NMRで測定される立体規則性の指標であるメソペンタッド分率[mmmm]が96%以上のプロピレン重合体であり、好ましくは96.5%以上、さらに好ましくは97%以上であることが望ましい。メソペンタッド分率[mmmm]が上記範囲を下回るプロピレン重合体を使用すると、該熱可塑性エラストマーを成形し、耐熱試験を行うと、成形品表面にベタツキ感やテカテカ感が観察される。なお、メソペンタッド分率[mmmm]は、A. zambelliらのMacromolecules, 8, 687(1975)に示された帰属により定められた値であり、¹³C-NMRにより、下記条件で測定し、メソペンタッド分率=(21.7 ppmでのピーク面積)/(19~23 ppmでのピーク面積)とした。

種類 EX-270(日本電子(株)社製)

分解能 270MHz

測定温度 120°C

溶媒 トリクロロベンゼン

【0020】本発明で用いられる(C)高立体規則性プロピレン重合体は、プロピレン単独重合体の割合が全体の80重量%を超えていれば良く、たとえばプロピレン-α-オレフィンブロック共重合体などを用いても良い。ブロック共重合体において、炭素原子数2または4~20のα-オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、4-メチルペンテノン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントаден、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。

【0021】(C)高立体規則性プロピレン重合体は、メルトフローレート(MFR; ASTMD 1238, 230°C、荷

重2.16kg) が通常0.01~100g/10分、好ましくは0.1~80g/10分、さらに好ましくは0.3~60g/10分であることが望ましい。(C) 高立体規則性プロピレン重合体のDSCにて測定される融点(Tm)は、160℃以上、好ましくは162℃~170℃、より好ましくは164℃~168℃である。

【0022】オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)において、(C)高立体規則性プロピレン重合体は、結晶性ポリオレフィン100重量%の内、好ましくは30重量%~100重量%、より好ましくは50重量%~100重量%含まれている。また、オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)において、結晶性ポリオレフィンとゴムとの合計100重量%に対して、(C)高立体規則性プロピレン重合体の含有量は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上の割合である。ここで上限については特に限定しないが、通常50重量%以下である。(C)高立体規則性プロピレン重合体を上記範囲内の割合で用いると、熱可塑性エラストマーとして、異なる軟化剤濃度および/または軟化剤粘度を有する熱可塑性エラストマーと積層あるいは接着した場合でも、軟化剤のブリードの抑制効果が高い。なお、オレフィン系熱可塑性エラストマー(B)は、前記(C)高立体規則性プロピレン重合体を含まなくてもよいし、含んでいてもよい。

【0023】軟化剤

本発明で用いられるオレフィン系熱可塑性エラストマー(A)、(B)は、少なくとも一方あるいは両方が軟化剤を含有している。軟化剤としては、鉱物油系軟化剤、合成軟化剤等が使用される。鉱物油系軟化剤としては、具体的にはパラフィン系、ナフテン系等の石油系潤滑油、流動パラフィン、スピンドル油、冷凍機油、ダイナモ油、ターピン油、マシン油、シリンドー油等が使用される。合成軟化剤としては、具体的には、合成炭化水素油、ポリグリコール油、ポリフェニルエーテル油、エステル油、リン酸エステル油、ポリクロロトリフルオロエチレン油、フルオロエステル油、塩素化ビフェニル油等が使用される。

【0024】本発明で用いられる軟化剤は、軟化剤を含むオレフィン系熱可塑性エラストマーの合計量(結晶性ポリオレフィン+ゴム+軟化剤)100重量%に対して、10~50重量%、好ましくは15~45重量%、さらに好ましくは20~40重量%の割合で用いられる。軟化剤を上記範囲内の割合で用いると、熱可塑性エラストマーとして、適度な柔らかさ(硬さ)と流動性を有する成形性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。本発明において、オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)の軟化剤濃度とオレフィン系熱可塑性エラストマー(B)の軟化剤濃度との差は、好ましくは30重量%以下、より好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下であり、この範囲であれば、(A)

と(B)の軟化剤濃度が異なる場合でも、耐熱試験においてベタツキが発生しない。さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマー(A)の軟化剤粘度とオレフィン系熱可塑性エラストマー(B)の軟化剤粘度との差は40℃での動粘度が、好ましくは350mm²/s以下、より好ましくは325mm²/s以下、さらに好ましくは300mm²/s以下である。この範囲の粘度差であれば(A)と(B)の軟化剤粘度が異なっていても、耐熱試験においてベタツキが発生しない。また、軟化剤の粘度と濃度のどちらか一方、或いは両方とも異なる場合でも適用できる。

【0025】核剤

本発明における高立体規則性プロピレン重合体は、結晶性の向上のため核剤を添加されているものでもよく、核剤として、ソルビトール系核剤、芳香族有機リン酸エステル金属塩、ジアミン/モノカルボン酸重縮合物またはジアミン/モノカルボン酸/多塩基酸重縮合物、アルミニ系核剤等の市場で一般的に入手できるものがそのまま使用でき、芳香族有機リン酸エステル金属塩としては、2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェートナトリウム塩、2,2'-エチリデンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェートナトリウム塩、2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェートリチウム塩、2,2'-エチリデンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェートリチウム塩、2,2'-メチレンービス(4,1-プロピル-6-ターシャリーブチルフェニル)フォスフェートナトリウム塩、ビス(2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェート)-水酸化アルミニウム塩、ビス(2,2'-メチレンービス(4-ジーメチル-6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェート)-水酸化アルミニウム塩ビス(2,2'-エチリデンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェート)-水酸化アルミニウム塩等であり、中でも2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェートナトリウム塩、ビス(2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェート)-水酸化アルミニウム塩等が好ましく用いられる。また、ビス(2,2'-メチレンービス(4,6-ジーターシャリーブチルフェニル)フォスフェート)-水酸化アルミニウム塩のような芳香族有機リン酸エステル塩基性多価金属塩の場合、アルカリ金属カルボン酸ナトリウムやアルカリ金属β-ジケトナート、アルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩からの一種を最大40重量%まで含有しても良く、その場合、ミリストン酸リチウムを含有するのが好ましい。

【0026】また、ソルビトール系核剤としては、1,3,

2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-i-ブロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-s-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

【0027】ジアミン/モノカルボン酸重縮合物またはジアミン/モノカルボン酸/多塩基酸重縮合物としては、市場で一般的に入手できるものであればそのまま使用でき、特開平3-153793号公報に記載されているような成形加工性を改良する高軟化点の加工助剤(ワックス)の製造法により作ることができる。モノカルボン酸としては炭素数16以上の飽和脂肪族モノカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸が好ましく、さらに好ましくはステアリン酸であり、従来加工助剤(ワックス)製造に使われているものを使用できる。多塩基酸としては二塩基酸以上のカルボン酸が好ましく、さらに好ましくはセバシン酸である。ジアミン/モノカルボン酸重縮合物またはジアミン/モノカルボン酸/多塩基酸重縮合物の融点は使用するモノカルボン酸の種類によって調整することができるが、一定のモノカルボン酸に対して、多塩基酸の使用量を変えることによって調整することもできる。特に好ましくは、ジアミンとしてエチレンジア

ミン、モノカルボン酸としてステアリン酸、多塩基酸としてセバシン酸を使用したものである。

【0028】またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。

【0029】上記の核剤は、核剤を含有するオレイン系熱可塑性エラストマーにおいて、結晶性ポリオレフィン、ゴムおよび軟化剤の合計量100重量部に対して、好ましくは0.01~1.0重量部、より好ましくは0.05~0.8重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部の割合で用いられる。核剤を上記範囲内の割合で用いると、成形した熱可塑性エラストマーの柔らかさ等の物性を損なうことなく、耐熱試験後のベタ感やテカテカ感を生じない熱可塑性エラストマー成形体が得られる。

【0030】本発明に係る核剤の添加は、高立体規則性プロピレン重合体の結晶化度をさらに向上することができる、さらに軟化剤の耐ブリード性の点で好ましい。

【0031】その他の成分

本発明に係る熱可塑性エラストマー(A)、(B)においては、さらに必要に応じて、スリップ剤、充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、着色剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。上記スリップ剤としては、たとえば脂肪酸アミド、シリコーンオイル、グリセリン、ワックスなどが挙げられるが、好ましいのは、低分子量の脂肪酸アミドとシリコーンオイルであり、その添加量は5重量%以下であることが好ましい。この範囲であると耐熱試験時にブリードによるベタツキがないので好ましい。

【0032】充填剤としては、従来公知の充填剤、具体的には、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、カオリין、ケイソウ土、シリカ、アルミナ、グラファイト、ガラス繊維などが挙げられる。

【0033】オレフィン系熱可塑性エラストマーの製法
本発明に係るオレフィン系熱可塑性エラストマーは、上記の原料のブレンド物を、架橋剤の存在下あるいは非存在下に、動的に熱処理することによって調製することができる。前記した「その他の成分」は動的に熱処理する前に添加されていても良いし、動的に熱処理した後に添加されていても良い。

【0034】ここに、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう(以下、同じ)。本発明における動的な熱処理は、非開放型の装置中で行なうことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。その混練温度は、通常150~280℃、好ましくは170~240℃である。混練時間は、通常1~20分間、好ましくは3~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として通常10~100,000sec⁻¹、好ましくは100~50,000sec⁻¹である。

ール系酸化防止剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 IRGANOX 1010] 0.1重量部と、耐候剤としてジアゾ系耐候安定剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 TINUVIN 326] 0.1重量部と、シリップ剤としてオレイン酸アミド [ライオン(株) 製、商品名アーモスリップCP] 0.3重量部と、架橋剤として有機過酸化物 [日本油脂(株) 製、商品名 パーヘキサ25B] 0.64重量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン 0.48重量部とをヘンシェルミキサーで充分混合した後、押出機 [品番 TEM-50、東芝機械(株) 製、L/D = 4.0、シリンダー温度: C1~C2 120°C、C3~C4 140°C、C5~C6 180°C、C7~C8 200°C、C9~C12 220°C、ダイス温度: 210°C、スクリュー回転数: 200 rpm、押出量: 40 kg/h] にて、パラフィン系プロセスオイル [出光興産(株) 製、商品名 PW-380] 20重量部をシリンダーに注入しながら造粒を行ない、熱可塑性エラストマー(A)のペレットを得た(以下TPO-1と略す)。

【0054】ゴム成分として、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含量: 7.8モル%、ヨウ素価: 1.3、ムーニー粘度 [ML 1+4 (121°C)] 6.0、油展量無し、EPT-2と略す。] 7.0重量部と結晶性ポリオレフィンとして、プロピレン単独重合体 [MFR: 0.5 g/10分、[mmmm] = 95.0、融点Tm: 162°C; 以下PP-2と略す。] 3.0重量部と50wt%カーボンブラックマスター・バッチ 2.5重量部と酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 IRGANOX 1010] 0.1重量部と、耐候剤としてジアゾ系耐候安定剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 TINUVIN 326] 0.1重量部と、シリップ剤としてオレイン酸アミド [ライオン(株) 製、商品名アーモスリップCP] 0.3重量部と、架橋剤として有機過酸化物 [日本油脂(株) 製、商品名 パーヘキサ25B] 0.32重量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン 0.24重量部とをヘンシェルミキサーで充分混合した後、押出機 [品番 TEM-50、東芝機械(株) 製、L/D = 4.0、シリンダー温度: C1~C2 120°C、C3~C4 140°C、C5~C6 180°C、C7~C8 200°C、C9~C12 220°C、ダイス温度: 210°C、スクリュー回転数: 200 rpm、押出量: 40 kg/h] にて、パラフィン系プロセスオイル [出光興産(株) 製、商品名 PS-90 (40°Cでの動粘度 9.2 mm²/s)] 6.1.3重量部をシリンダーに注入しながら造粒を行ない、オレフィン系熱可塑性エラストマー(B)のペレットを得た(以下TPO-2と略す)。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)とエラストマー(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。そ

の結果を表1に示す。

【0055】[実施例2]実施例1において、高立体規則性プロピレン重合体として、プロピレン単独重合体 [MFR: 5.5 g/10分、[mmmm] = 98.5、融点Tm: 166°C; 以下PP-3と略す。] 2.8重量部とした以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマーのペレット(以下、TPO-3と略す。)を得た。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)としてTPO-3を用い、エラストマー(B)としてTPO-2を用いて、(A)と(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。その結果を表1に示す。

【0056】[実施例3]実施例1において、TPO-1を配合する際、核剤として芳香族有機リン酸金属塩 [旭電化工業(株) 製、商品名 アデカスタブNA-11]、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマーのペレット(以下、TPO-4と略す。)を得た。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)としてTPO-4を用い、エラストマー(B)としてTPO-2を用いて、(A)と(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。その結果を表1に示す。

【0057】[実施例4]実施例1において、TPO-1を配合する際、EPT-1の代わりにエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含量: 78.5モル%、ヨウ素価: 7、ムーニー粘度 [ML 1+4 (121°C)] 6.0、油展無し; 以下、EPT-3と略す。] を使用した以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマーのペレット(以下、TPO-5と略す。)を得た。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)としてTPO-5を用い、エラストマー(B)としてTPO-2を用いて、(A)と(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。その結果を表1に示す。

【0058】[実施例5]実施例1において、高立体規則性ポリプロピレン重合体としてPP-1を2.3重量部、PP-2を5.6重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性エラストマーのペレット(TPO-6)を得た。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)としてTPO-6を用い、エラストマー(B)としてTPO-2を用いて、(A)と(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。その結果を表1に示す。

【0059】[比較例1]ゴム成分として、EPT-1を7.0重量部と結晶性ポリオレフィン成分としてPP-2を2.8重量部とシリコーンオイルマスター・バッチBY-27-001(東芝シリコーン(株)社製)2重量部と50wt%カーボンブラックマスター・バッチ 2.5重量部と酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 IRGANOX 1010]

0. 1重量部と、耐候剤としてジアゾ系耐候安定剤【日本チバガイギー(株)製、商品名T1NUV1N326】0. 1重量部と、スリップ剤としてオレイン酸アミド【ライオン(株)製、商品名アーモスリップCP】0. 3重量部と、架橋剤として有機過酸化物【日本油脂(株)製、商品名 バーエキサ25B】0. 64重量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン0. 48重量部とをヘンシェルミキサーで充分混合した後、押出機【品番 TEM-50、東芝機械(株)製、L/D=40、シリンダー温度: C1~C2 120°C、C3~C4 140°C、C5~C6 180°C、C7~C8 200°C、C9~C12 220°C、ダイス温度: 210°C、スクリュー回転数: 200 rpm、押出量: 40 kg/h】にて、パラフィン系プロセスオイル【出光興産(株)製、商品名 PW-380】29重量部をシリンダーに注入しながら造粒を行ない、熱可塑性エラストマ

ー(A)のペレットを得た(以下TPO-7と略す)。得られた熱可塑性エラストマー物性と、エラストマー(A)としてTPO-7を用い、エラストマー(B)としてTPO-2を用いて、(A)と(B)を積層した時の耐熱試験でのオイルのブリードを調査した。その結果を表1に示す。

【0060】[比較例2] 比較例1において、エラストマー(B)としてTPO-7を用いた以外は比較例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0061】[比較例3] 実施例1において、TPO-1の配合の際、高立体規則性プロピレン重合体の代わりにPP-2を用いた以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

摘要		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
原料	イソレジンプロピレン・エチレン・2-ノルボルネン共重合体ゴム	重量 %	42.4	42.4	42.4	58.3	42.4	39.3
	ポリプロピレン	重量 %				4.7	22.0	22.0
	ポリプロピレンの[mm/mm]	%				95.0	95.0	95.0
	ポリプロピレンの融点	℃				162	162	162
	高立性規則性ポリプロピレン	重量 %	23.7	23.7	23.7	23.7	18.9	
	ポリプロピレンの[mm/mm]	%	98.0	98.5	98.0	98.0	98.0	
	ポリプロピレンの融点	℃	165	166	166	165		
	パラフィン系ノロゾオイル濃度	重量 %	33.9	33.9	33.9	16.9	33.9	38.6
	パラフィン系ノロゾオイル140℃での動粘度 mm ² /s		362	382	382	382	382	382
	シリコンオイルスター・バッジ添加量	重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
架橋剤 マー(A)	カーボンスター・バッジ添加量	重量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	バーケナサ25B	重量部	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
物性 マー(B)	ジビニルベンゼン	重量部	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	核剤	重量 %	0	0	0	0	0	0
物理 的性質 マー(B)	MFR	g/10min	28	48	35	0.3	3.4	3.1
	硬度	ショア-A	84	84	83	83	84	84
	引張強度	MPa	6.3	5.8	5.3	9.6	7.1	7.1
	伸び	%	380	370	330	400	430	410
	圧縮永久歪み	%	40	39	41	41	40	40
	パラフィン系ノロゾオイル濃度	重量 %	38.0	38.0	38.0	38.0	38.6	38.0
エラスト マー(B)	パラフィン系ノロゾオイル140℃での動粘度 mm ² /s		92	92	92	92	382	92
	エラストマー-(A)とエラストマー-(B)の接觸品質の耐熱試験後のテカテカ感	-	○	○	○	○	○	×
エラスト マー(B)	エラストマー-(A)とエラストマー-(B)の接觸品質の耐熱試験後のベベタ感	-	○	○	○	○	○	×

【0063】①表1のエラストマー(A)において、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、ポリプロピレン、高立体規則性ポリプロピレン、パラフィン系プロセスオイルの合計を100重量%とした。

②表1のエラストマー(B)において、パラフィン系プロセスオイルの濃度は、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、ポリプロピレン、パラフィン系プロセスオイルの合計を100重量%としたときの濃度である。

③表1のエラストマー(A)において、シリコーンオイル、カーボンマスター・バッチの添加量、架橋剤の添加量はエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム、ポリプロピレン、高立体規則性ポリプロピレン、パラフィン系プロセスオイルを100重量部とした場合の各々の重量部で示されている。

【0064】

【発明の効果】本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体は、異なる軟化剤濃度あるいは／および軟化剤粘度のオレフィン系熱可塑性エラストマー同士を積層あるいは射出成形等での接着成形後、高温状態で経時変化を経ても成形品の表面にプロセスオイルのブリードを生じることがないオレフィン系熱可塑性エラストマー成形体を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3D023 BA01 BB01 BE04 BE31
4F100 AK02 AK02J AK03A AK03B
AK04 AK04J AK07 AK07A
AK07J AK08 AK08J AL01
AL05A AL05B AL09A AL09B
AN00B BA02 BA15 BA27
CA04A CA04B EH202 GB07
GB36 GB41 JA04A JA11A
JA11B JA20A JB16A JB16B
JJ03 YY00A YY00B